

⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 801 308

⑫ N° d'enregistrement national : **99 14582**

⑮ Int Cl⁷ : C 07 D 471/04, A 61 K 7/13 // (C 07 D 471/04, 213:89, 207:34)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑲ Date de dépôt : 19.11.99.

⑳ Priorité :

⑳ Date de mise à la disposition du public de la demande : 25.05.01 Bulletin 01/21.

㉑ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

㉒ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

㉓ Demandeur(s) : *L'OREAL Société anonyme — FR.*

㉔ Inventeur(s) : *BIRAULT VERONIQUE, LEDUC MADELEINE et TERRANOVA ERIC.*

㉕ Titulaire(s) :

㉖ Mandataire(s) : *L OREAL.*

㉗ COMPOSITIONS DE TEINTURE DE FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DE DES 3-AMINO PYRAZOLO-[1,-a]-PYRIDINES, PROCEDE DE TEINTURE, NOUVELLES 3-AMINO PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIDINES.

㉘ L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a] - pyridine, le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition, de nouvelles 3-amino pyrazolo-[1,5-a] -pyridines, ainsi que leur procédé de préparation.

FR 2 801 308 - A1



L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridine à titre de base d'oxydation, le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition, de nouvelles 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines, ainsi que
5 leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des
10 ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation
15 oxydative à des composés colorés et colorants. Ces composés ont pour point commun de posséder un groupement amino et un groupement hydroxyle ou deux groupements amino, ce qui leur confère leur caractère de base d'oxydation.

20 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

25

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit
30 par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances

dans l'intensité souhaitée, présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

- 5 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10

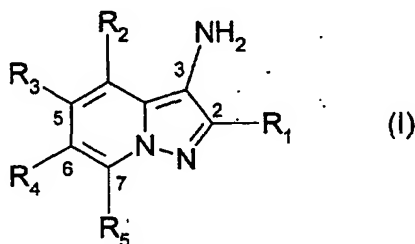
- Il a déjà été proposé, notamment dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, d'utiliser des pyridines telles que la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino
15 pyridine, comme bases d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

- La demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, une nouvelle famille de 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-
20 pyridine de formule (I) définie ci-après, pour partie nouveaux en soi, pouvant convenir pour une utilisation comme base d'oxydation, mais en outre permettant d'obtenir des compositions tinctoriales qui conduisent à des colorations puissantes même à pH neutre, et qui présentent une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation
25 permanente, transpiration, frottements).

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

- L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture
30 d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend,

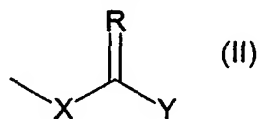
dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridine de formule (I) suivante à titre de base d'oxydation et/ou un de ses sels d'addition avec un acide ou avec une base :



5

dans laquelle :

- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical $-NHSO_3H$; un radical hydroxyle ; un radical (C_1-C_4) alkyle ; un radical (C_1-C_4) alkoxy ; un radical (C_1-C_4) alkylthio ;
- 10 mono (C_1-C_4) alkylamino ; un radical di (C_1-C_4) alkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; un radical nitro ; un radical
- 15 phényle ; un radical carbonyle ; un radical alkoxy (C_1-C_4) carbonyle ; un radical carboxamido ; un radical cyano ; un radical amino ; un radical sulfonyl ; un radical $-CO_2H$, un radical $-SO_3H$; un radical $-PO_3H_2$; un radical $-PO_4H_2$; ou un groupement de formule (II) suivante :



- 20 dans lequel R représente un atome d'oxygène ou d'azote, X représente un atome d'oxygène, un groupement NH ou $NH(C_1-C_4)$ alkyle, et Y représente un radical hydroxyle, amino, alkyle en C_1-C_4 , (C_1-C_4) alkoxy, (C_1-C_4) alkylamino, ou di (C_1-C_4) alkylamino.

Dans les composés de formule (I) ci-dessus, l'expression alkyle utilisée pour les radicaux alkyle ainsi que pour les groupements comportant une partie alkyle,

25

signifie une chaîne carbonée, linéaire ou ramifiée, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, substituée ou non substituée par un ou plusieurs hétérocycles, ou par un ou plusieurs groupements phényle ou par un ou plusieurs groupes choisis parmi les atomes d'halogène tel le chlore, le brome, l'iode et le fluor ; les

5 radicaux hydroxyle, alcoxyle, amino, carbonyle, carboxamido, sulfonyle, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{PO}_4\text{H}_2$, $-\text{NHSO}_3\text{H}$, sulfonamide, monoalkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino, trialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)ammonium, ou bien encore par un radical dialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent former, conjointement avec l'atome d'azote dudit groupement dialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino auquel ils sont liés, un

10 cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre.

De même, selon l'invention, l'expression alcoxy utilisée pour les radicaux alcoxy ainsi que pour les groupements comportant une partie alcoxy, signifie une

15 chaîne O-carbonée, linéaire ou ramifiée, comportant de 1 à 4 de carbone, substituée ou non substituée par un ou plusieurs groupes choisis parmi les hétérocycles ; les atomes d'halogène tel le chlore, le brome, l'iode et le fluor ; les radicaux hydroxyle, amino, carbonyle, carboxamido, sulfonyle, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{PO}_4\text{H}_2$, $-\text{NHSO}_3\text{H}$, sulfonamide, monoalkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino,

20 trialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)ammonium, ou bien encore par un radical dialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent former, conjointement avec l'atome d'azote dudit groupement dialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino auquel ils sont liés, un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre.

25

Selon l'invention, on entend par hétérocycle, un cycle aromatique ou non contenant 5, 6 ou 7 sommets, et de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'azote, de soufre et d'oxygène. Ces hétérocycles peuvent être condensés sur d'autres hétérocycles ou sur un groupement phényle. Ils

30 peuvent être substitués par un atome d'halogène ; un radical ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle ; un radical ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkoxy ; un radical hydroxyle ; un radical amino ; un radical

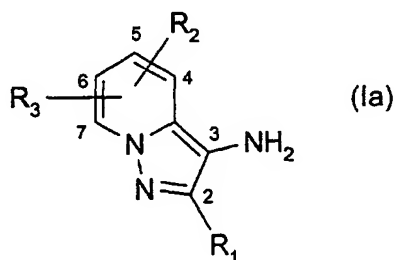
(C₁-C₄)alkylamino ; di(C₁-C₄) alkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre. Ces hétérocycles peuvent, en outre, être quaternisés
5 par un radical (C₁-C₄)alkyle.

Parmi ces hétérocycles, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles :
thiadiazole, triazole, isoxazole, oxazole, azaphosphole, thiazole, isothiazole,
imidazole, pyrazole, triazine, thiazine, pyrazine, pyridazine, pyrimidine, pyridine,
10 diazépine, oxazépine, benzotriazole, benzoxazole, benzimidazole,
benzothiazole, morpholine, pipéridine, pipérazine, azétidine, pyrrolidine,
aziridine, 3-(2-hydroxyéthyl)benzothiazol-3-ium, et 1-(2-hydroxyéthyl)-
pyridinium.

15 Selon l'invention, on entend par phényle, un radical phényle non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux cyano, carbonyle, carboxamido, sulfonyle, -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂, -PO₄H₂, hydroxyle, amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino, ou dialkyl(C₁-C₄)amino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent former, conjointement avec l'atome d'azote dudit groupement
20 dialkyl(C₁-C₄)amino auquel ils sont liés, un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre.

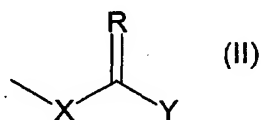
Parmi les groupements de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer les groupement acétamide, diméthylurée, O-méthylcarbamate, méthylcarbonate,
25 N-diméthylcarbamate et les esters.

Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on préfère les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines répondant à la sous-formule (Ia) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base :



dans laquelle :

- 5 R_1, R_2, R_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical (C_1-C_4) alkyle ; un radical (C_1-C_4) alkylthio ; un radical (C_1-C_4) alkoxy ; un radical $-NHSO_3H$; un radical amino ; un radical (C_1-C_4) alkylamino ; un radical $di(C_1-C_4)$ alkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou
- 10 plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle tel que défini précédemment ; un radical sulfonamide, un radical carbonyle, un radical alcoxy (C_1-C_4) carbonyle, un radical carboxamido, ou un groupement de formule (II) suivante :



- dans lequel R représente un atome d'oxygène ou
- 15 d'azote, X représente un atome d'oxygène, un groupement NH ou $NH(C_1-C_4)$ alkyle, et Y représente un radical hydroxyle, amino, alkyle en C_1-C_4 , (C_1-C_4) alkoxy, (C_1-C_4) alkylamino, ou $di(C_1-C_4)$ alkylamino.

- Parmi les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I), utilisables à titre de
- 20 base d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer :

- la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ;
- la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- 25 - l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ;

- la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ;
 - le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ;
 - le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ;
 - le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ;
 - 5 - le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ;
 - la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ;
 - la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ;
 - la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ;
 - la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
 - 10 - la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ;
 - la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
 - le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
 - le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
 - la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ;
 - 15 - la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ;
 - la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ;
 - la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ;
- et leurs d'addition avec un acide ou avec une base.
- 20 Pour leur grande majorité, les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) sont des composés connus dans le domaine pharmaceutique, et sont décrites notamment dans le brevet US 5,457,200. Ces composés peuvent être préparés selon des méthodes de synthèse bien connues dans la littérature et telles que décrites par exemple dans le brevet US 5,457,200.
- 25 La ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) ci-dessus et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide ou une base représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

10

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

15

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

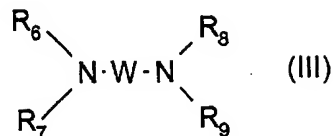
20

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

25

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (III) suivante :

30



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un
 groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₆, R₇, R₈ et R₉,
 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle
 5 en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

Selon une forme de réalisation préférée, la composition de teinture d'oxydation
 conforme à l'invention renferme en outre un ou plusieurs coupleurs de façon à
 modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en œuvre les
 10 composés de formule (I).

Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation
 conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de
 façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment
 15 citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et
 les coupleurs hétérocycliques.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino
 phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le
 20 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro
 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthoxy) benzène, le
 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène,
 le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l'α-naphtol, le 2-méthyl-
 1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl
 25 indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl
 pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

- 5 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle, et qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-
- 10 aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques différentes des 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) utilisées conformément à l'invention.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre

15 d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine,

20 la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la

25 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy

30 paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl
5 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la
15 N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre
20 d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec
25 un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques différents des composés de formule (I) conformes à l'invention, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

- 5 Parmi les dérivés pyridiniques différents des composés de formule (I) conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy
10 pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme
15 la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl
20 pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-
25 a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs
30 sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 5 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 10 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, 15 le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation additionnelles 20 représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le 25 cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), (Ia), bases d'oxydation additionnelles et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates. Les sels d'addition avec une base utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention 30 sont notamment ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre renfermer un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique.

- 5 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs
10 mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs,
15 des agents opacifiants.

- Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention
20 ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

- La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute
25 autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

- L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les
30 cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition
5 oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un
10 milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

15

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes parmi
20 lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini
25 ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis
30 précédemment.

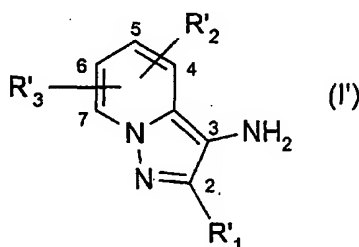
La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

- 5 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 10 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être
- 15 équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

- Certains composés de formule (I), utilisés à titre de base d'oxydation dans le
- 20 cadre de la présente invention, sont nouveaux et, à ce titre, constituent un autre objet de l'invention.

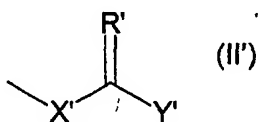
Ces nouvelles 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base, répondent à la formule (I') suivante :

25



dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical hydroxyle ; (C₁-C₄)alkyle ; un radical (C₁-C₄)alkylthio ; un radical (C₁-C₄)alkoxy ; un radical amino ; un radical (C₁-C₄)alkylamino ; un radical di(C₁-C₄)alkylamino dans lequel les deux groupements alkyle, conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, peuvent former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; ou un groupement de formule (II') suivante :



- dans lequel R' représente un atome d'oxygène ou d'azote, X' représente un atome d'oxygène, un groupement NH ou NH(C₁-C₄)alkyle, et Y' représente un radical hydroxyle, amino, alkyle en C₁-C₄, (C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)alkylamino, ou di(C₁-C₄)alkylamino.

- R₂ et R₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical nitro ; un hétérocycle ; un radical NHSO₃H ; un radical sulfonamide ; un radical (C₁-C₄)alkyle substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents et choisis parmi les hétérocycles, les radicaux -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂, -PO₄H₂, hydroxyle, tri(C₁-C₄)alkylammonium, -NHSO₃H, sulfonamide, amino, (C₁-C₄)alkylamino et di(C₁-C₄)alkylamino dans lequel les deux radicaux alkyle peuvent former conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène ; un radical (C₁-C₄)alkylthio substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino substitué ou non, ou par un ou plusieurs groupements -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂ ou PO₄H₂, ou par un ou plusieurs hétérocycles ; un radical (C₁-C₄)alkoxy substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino substitué ou non, ou par un ou plusieurs groupements -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂ ou PO₄H₂, ou par un ou plusieurs hétérocycles ; un radical amino substitué par un ou deux radicaux (C₁-C₄)alkyle, ledit ou lesdits radicaux alkyle étant eux-mêmes substitués par un radical amino substitué ou non,

tri(C₁-C₄)alkylammonium, -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂, -PO₄H₂, -NHSO₃H, ou par un hétérocycle ;

étant entendu que :

- 5 - au moins un des radicaux R₁ à R₃ est différent d'un atome d'hydrogène ;
- les radicaux R₂ et R₃ ne peuvent représenter simultanément un atome d'hydrogène ;
- lorsque R₁ représente un hétérocycle, alors R₂ et R₃ sont différents d'un atome d'halogène et d'un atome d'hydrogène ;
- 10 - lorsque R₁ représente un atome d'hydrogène, et que l'un des radicaux R₂ ou R₃ représente également un atome d'hydrogène, alors l'autre radical R₂ ou R₃ est différent d'un radical hydroxyméthyle en position 7 ou d'un radical β-hydroxyéthyle en position 7 ou 5 ;
- lorsque R₁ représente un radical méthoxy et que l'un des radicaux R₂ ou R₃
- 15 représente un atome d'hydrogène, alors l'autre radical R₂ ou R₃ est différent d'un atome de chlore.

Dans les composés de formule (I') ci-dessus, l'expression hétérocycle signifie un cycle aromatique ou non contenant 5, 6 ou 7 sommets, et de 1 à 3

20 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'azote, de soufre et d'oxygène. Ces hétérocycles peuvent être condensés sur d'autres hétérocycles ou sur un groupement phényle. Ils peuvent être substitués par un atome d'halogène ; un radical (C₁-C₄)alkyle ; un radical (C₁-C₄)alkoxy ; un radical hydroxyle ; un radical amino ; un radical (C₁-C₄)alkylamino ; di(C₁-C₄) alkylamino dans lequel les deux

25 groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre. Ces hétérocycles peuvent, en outre, être quaternisés par un radical (C₁-C₄)alkyle.

- 30 Parmi ces hétérocycles, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles : thiadiazole, triazole, isoxazole, oxazole, azaphosphole, thiazole, isothiazole,

imidazole, pyrazole, triazine, thiazine, pyrazine, pyridazine, pyrimidine, pyridine, diazépine, oxazépine, benzotriazole, benzoxazole, benzimidazole, benzothiazole, morpholine, pipéridine, pipérazine, azétidine, pyrrolidine, aziridine, 3-(2-hydroxyéthyl)benzothiazol-3-ium, et 1-(2-hydroxyéthyl)-
 5 pyridinium.

Parmi les groupements de formule (II') ci-dessus, on peut notamment citer les groupements acétamide, diméthylurée, O-méthylcarbamate, méthylcarbonate, N-diméthylcarbamate et les esters.

10

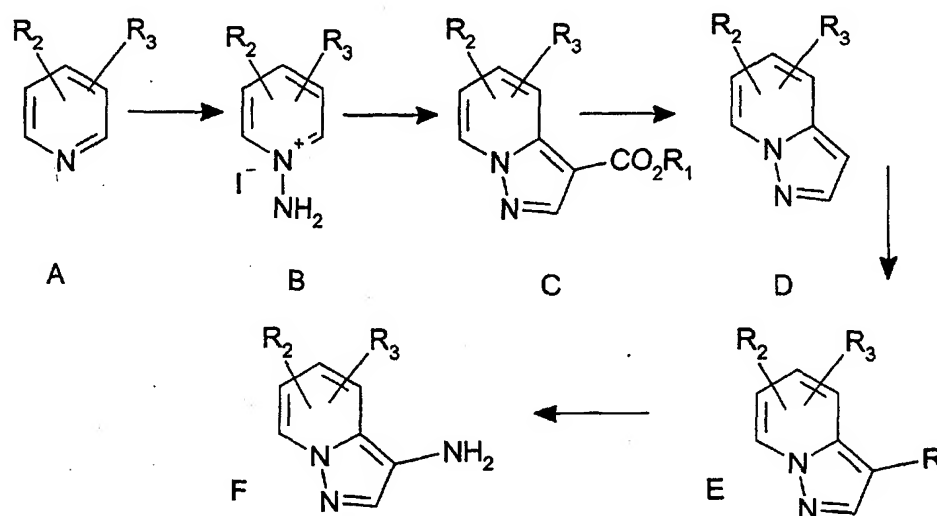
Parmi les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I') ci-dessus, on peut notamment citer :

- la 5-pyridin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- le 4-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-1-méthyl-pyridinium ;
- 15 - le 4-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-1-(2-hydroxyéthyl)-pyridinium ;
- le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-pyridin-2-yl-méthanol ;
- le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-hydroxyméthyl]-1-méthyl-pyridinium ;
- le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-hydroxyméthyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-
 20 pyridinium ;
- la N7-(2-imidazo-1-yl-propyl)-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3,7-diamine ;
- le 3-[2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-ylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le 3-[2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-
 25 3H-imidazol-1-ium ;
- la N5-(3-imidazo-1-yl-propyl)-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3,5-diamine ;
- le 3-[3-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-ylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le 3-[3-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-
 30 3H-imidazol-1-ium ;

et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

Les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I') ci-dessus, sont de préférence choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates. Les sels d'addition avec une base des composés de formule (I') ci-dessus sont de préférence choisis parmi ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

Ces nouvelles 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I') ci-dessus, ainsi que plus généralement les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) décrite précédemment, peuvent être préparées selon des méthodes connues et décrites dans la littérature, et par exemple selon le schéma de synthèse suivant :



selon lequel un composé A est aminé par exemple avec du -NH₂SO₃H ou du NH₂SO₃Ms (o-mésytilène sulfonyl hydroxylamine) pour donner un composé B, avec transformation du sel de sulfate en sel de iodure. Ces réactions d'amination sont décrites notamment dans J. Org. Chem., 33, (1968), 3766 ; Chem. Pharm. Bull., 22, (1974), 482 ; Tet. Lett., (1972,) 4133 ; Synthesis, (1977), 1 ; ou bien encore dans Bull. Chem. Soc. Jpn, 49, (1976), 1980.

Le composé **C** peut ensuite être obtenu par cyclisation 1-3 dipolaire du composé **B** avec du propiolate de méthyle ou d'éthyle. Cette réaction de cyclisation est décrite dans Liebigs Ann. Chem., (1977), 498 ; Tet. Lett., (1962), 387 ; Arch. Pharm., 321, (1988), 505 ; J. Het. Chem., 18, (1981), 1149 ; Het., 5 24, (1986), 3411 ; Biorg. Med. Chem. Lett., 3, (1993), 1477.

Le composé **C** est transformé en composé **D**, après hydrolyse de l'ester pour donner l'acide correspondant, suivi d'une décarboxylation, voir Liebigs Ann. Chem., 1977, 498; J. Het. Chem., 18, (1981), 1149.

10

L'introduction d'un radical R désignant un groupe nitro, nitroso ou arylazo à partir du composé **D** pour donner le composé **E** se fait selon des méthodes décrites dans la littérature. La nitration peut par exemple être réalisée avec de l'acide nitrique, de l'acide nitrique mélangé avec de l'acide sulfurique ou de 15 l'acide nitrique mélangé avec de l'acide acétique. La nitrosation peut par exemple être réalisée avec de l'acide nitreux. L'introduction d'un radical arylazo peut se faire par réaction du sel d'aryldiazonium sur le composé **D**.

Ces méthodes sont décrites dans «Nitration Method and Mechanism» G Olah, 20 R. Malhotra, S. Narang, VCH Publishers ; Houben-Weyl, Methoden der Organische Chemie, Vol 10/1 et 10/3 ; US 5 457 200 ; J. Heterocycl. Chem., (1974), 11, 223-225.

Les groupements nitro, nitroso et arylazo sont ensuite réduits pour conduire à 25 un composé **F** selon des méthodes décrites dans la littérature. La réduction peut par exemple s'effectuer avec du zinc dans l'acide acétique, l'acide acétique glacial et dithionite de sodium, du chlorure d'étain dans un acide, ou bien encore par hydrogénation catalytique. Voir notamment Houben-Weyl, Methoden der Organische Chemie, Vol 10/1 et 10/3 ; US 5,457,200.

30

Les pyridines de départ (composés A) ont été décrites ou peuvent être préparées par analogie avec des composés connus. Concernant la préparation de pyridines voir Comprehensive Heterocyclic Chemistry II vol. 5, A. Katritzky, C. Rees, E. Scriven.

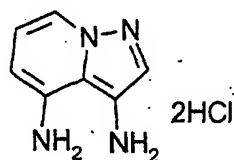
5

On pourra préparer les composés de la formule générale (I) ou (I') substitués en position 2, par analogie avec J. Het. Chem., 1975, 481; Chem. Pharm. Bull, 21, 1973, 2146.

- 10 L'invention a enfin pour objet l'utilisation des 3-amino pyrazolo-[1,5]-pyridines de formules (I), (Ia) ou (I'), ainsi que de leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base, à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

15

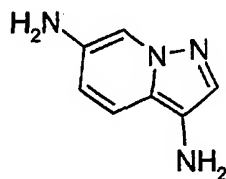
Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

EXEMPLES DE SYNTHÈSE**EXEMPLE 1 : Synthèse du dichlorhydrate de 3,4-diamino-pyrazolo-[1,5-a]-pyridine**

5

A une suspension de 11,1 g de chlorure d'étain dans 80 ml d'acide chlorhydrique concentré, ont été ajoutés 0,7 g de 3,4-dinitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyridine. La réaction a été suivie par chromatographie sur couche mince (CCM). Le pH du milieu réactionnel a été ajusté à 12 par de la soude. La phase aqueuse a été extraite à l'acétate d'éthyle, et la phase organique a été séchée sur sulfate de sodium. La phase organique a été acidifiée avec 3 ml d'éthanol chlorhydrique HCl 2.5N. Le précipité a été filtré. On a obtenu 0,55 g de dichlorhydrate de pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,4-diamine dont l'analyse RMN ¹H (DMSO-d₆, 400MHz) (δ ppm) était la suivante :

RMN H1 (DMSO d₆) : 6.82 (d, 1H) ; 6.97 (d, 1H) ; 8.18 (s, 1H) ; 8.36 (d, 1H).

EXEMPLE 2 : Synthèse de la 3,6-diamino-pyrazolo-[1,5-a]-pyridine

a) Première étape : Préparation de la 3,6-dinitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyridine par nitration de la pyrazolo-[1,5-a]-pyridine selon J. Heterocycl. Chem., (1974), 11, 223-225.

5 A une solution de 4,5 g de pyrazolo-[1,5-a]-pyridine dans 20 ml d'acide sulfurique concentré, a été ajouté 3,75 ml d'acide nitrique concentré. La réaction a été suivie par chromatographie phase vapeur. Après 4 heures de réaction, on a ajouté 1 ml d'acide nitrique. Le mélange réactionnel a été jeté sur 200 ml de glace, et le précipité a été filtré.

10

Le produit a été obtenu en mélange avec la 3,4-dinitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyridine et isolé par flash chromatographie sur silice. L'analyse RMN ^1H (DMSO- d_6 , 400MHz) (δ ppm) était la suivante :

15 RMN ^1H (DMSO d_6) : 10.15 (d, 1H); 9.16 (s, 1H); 8.50 (dd, 1H); 8.36 (d, 1H).

b) Deuxième étape : Préparation de la pyrazolo-[1,5-a]-pyridine-3,6-diamine

La réduction de la 3,6-dinitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyridine a été effectuée par du
20 zinc, dans un mélange éthanol/eau.

SM (ionisation chimique à pression atmosphérique) : MH^+ 149.1.

25

30

EXEMPLES DE TEINTURE

EXEMPLES 1 à 5 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

5 On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes :

COMPOSITION	1	2	3	4	5
Dichlorhydrate de 3,4-diamino-pyrazolo-[1,5-a]pyridine (Base d'oxydation de formule (I))	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-	-	-	-
Chlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]pyridin-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-
Chlorhydrate de 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	-	-	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole
2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène (coupleur)	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole
3-amino phénol (coupleur)	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-	-	-
6-hydroxy indole (coupleur)	-	-	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-
Support de teinture commun n°1	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(*) Support de teinture commun n°1 :

10

- Alcool éthylique à 96°	18	g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,68	g
- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g

- Ammoniaque à 20% 10,0 g
- Eau déminéralisée qs 100 g

5 Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

10 Chacun des mélanges obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	PH de teinture	Nuance obtenue
1	$10 \pm 0,2$	Blond cendré
2	$10 \pm 0,2$	Acajou irisé
3	$10 \pm 0,2$	Violine
4	$10 \pm 0,2$	Doré cuivré
5	$10 \pm 0,2$	Cendré légèrement violacé

15

EXEMPLES 6 à 10 DE TEINTURE EN MILIEU NEUTRE

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes :

20

COMPOSITION	6	7	8	9	10
Dichlorhydrate de 3,4-diamino-pyrazolo-[1,5-a]pyridine (Base d'oxydation de formule (I))	3.10^{-3} mole	-	-	-	-
Chlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]pyridin-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	3.10^{-3} mole	3.10^{-3} mole	3.10^{-3} mole	-
Chlorhydrate de 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	-	-	-	3.10^{-3} mole
2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène (coupleur)	3.10^{-3} mole	-	3.10^{-3} mole	-	3.10^{-3} mole
5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol (coupleur)	-	3.10^{-3} mole	-	-	-
6-hydroxy indole (coupleur)	-	-	-	3.10^{-3} mole	-
Support de teinture commun n°2	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(**) Support de teinture commun n°2 :

- 5 - Ethanol à 96° 18 g
 - Tampon K_2HPO_4 / KH_2PO_4 (1,5 M / 1 M) 10 g
 - Métabisulfite de sodium 0,68 g
 - Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique 1,1 g
- 10 Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

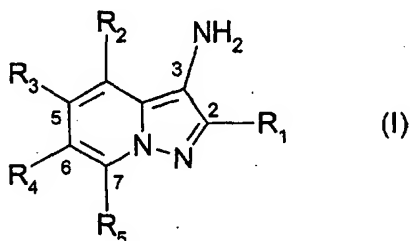
5

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

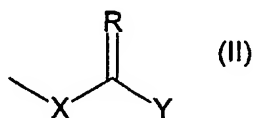
EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
6	$5,7 \pm 0,2$	Cendré légèrement mat
7	$5,7 \pm 0,2$	Doré cuivré
8	$5,7 \pm 0,2$	Irisé violine
9	$5,7 \pm 0,2$	Doré acajou
10	$5,7 \pm 0,2$	Cendré très légèrement irisé

REVENDECATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins
- 5 une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridine de formule (I) suivante à titre de base d'oxydation et/ou un de ses sels d'addition avec un acide ou avec une base :

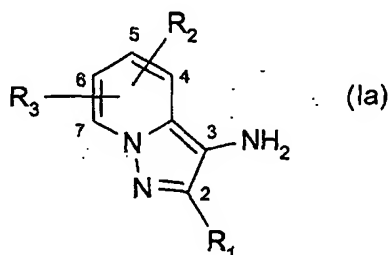


- 10 dans laquelle :
- R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical -NHSO₃H ; un radical hydroxyle ; un radical (C₁-C₄)alkyle ; un radical (C₁-C₄)alkoxy ; un radical (C₁-C₄)alkylthio ; mono(C₁-C₄)alkylamino ; un radical di(C₁-C₄)alkylamino dans lequel les deux
- 15 groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; un radical nitro ; un radical phényle ; un radical carbonyle ; un radical alkoxy(C₁-C₄)carbonyle ; un radical carboxamido ; un radical cyano ; un radical amino ; un radical sulfonyle ; un
- 20 radical -CO₂H, un radical -SO₃H ; un radical -PO₃H₂ ; un radical -PO₄H₂ ; ou un groupement de formule (II) suivante :



- dans lequel R représente un atome d'oxygène ou d'azote, X représente un atome d'oxygène, un groupement NH ou NH(C₁-C₄)alkyle, et Y représente un radical hydroxyle, amino, alkyle en C₁-C₄,
- 25 (C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)alkylamino, ou di(C₁-C₄)alkylamino.

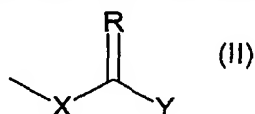
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis parmi les composés de sous-formule (Ia) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base :



5

dans laquelle :

R_1 , R_2 , R_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical (C_1-C_4) alkyle ; un radical (C_1-C_4) alkylthio ; un radical (C_1-C_4) alkoxy ; un radical $-NHSO_3H$; un radical amino ; un radical (C_1-C_4) alkylamino ; un radical $di(C_1-C_4)$ alkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; un radical sulfonamide, un radical carbonyle, un radical alcoxy (C_1-C_4) carbonyle, un radical carboxamido, ou un groupement de formule (II) suivante :



dans lequel R représente un atome d'oxygène ou d'azote, X représente un atome d'oxygène, un groupement NH ou $NH(C_1-C_4)$ alkyle, et Y représente un radical hydroxyle, amino, alkyle en C_1-C_4 , (C_1-C_4) alkoxy, (C_1-C_4) alkylamino, ou $di(C_1-C_4)$ alkylamino.

20

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) sont choisies parmi :

- la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- 25 - la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamin ;

- la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ;
- la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ;
- le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ;
- 5 - le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ;
- le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ;
- le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ;
- la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ;
- la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ;
- 10 - la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ;
- la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ;
- la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
- 15 - le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
- la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ;
- la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ;
- la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ;
- la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ;
- 20 et leurs d'addition avec un acide ou avec une base.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide ou une base
25 représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) et/ou le ou leurs sels
30 d'addition avec un acide ou une base représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

5

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphтол, le 2-méthyl-1-naphтол, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition.

15

8. Composition selon la revendication 6 ou 7, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

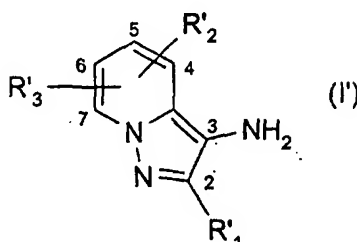
25

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques différentes des 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) telle que définie à la revendication 1.

30

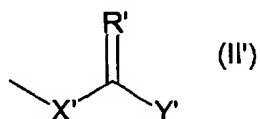
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.
- 5 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,005 à 6 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.
- 10 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates et par le fait que les sels d'addition avec une base sont choisis parmi ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.
- 15 14. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté
- 20 juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que l'agent oxydant présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène,
- 25 le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides, et les enzymes.
16. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13 et un
- 30 second compartiment renferme une composition oxydante.

17. 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I') suivante, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base :



5 dans laquelle :

- R'1 représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical hydroxyle ; (C1-C4)alkyle ; un radical (C1-C4)alkylthio ; un radical (C1-C4)alkoxy ; un radical amino ; un radical (C1-C4)alkylamino ; un radical di(C1-C4)alkylamino dans lequel les deux groupements alkyle, conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, peuvent former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; ou un groupement de formule (II') suivante :



- dans lequel R' représente un atome d'oxygène ou d'azote, X' représente un atome d'oxygène, un groupement NH ou NH(C1-C4)alkyle, et Y' représente un radical hydroxyle, amino, alkyle en C1-C4, (C1-C4)alkoxy, (C1-C4)alkylamino, ou di(C1-C4)alkylamino.

- R'2 et R'3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical nitro ; un hétérocycle ; un radical NHSO3H ; un radical sulfonamide ; un radical (C1-C4)alkyle substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents et choisis parmi les hétérocycles, les radicaux -CO2H, -SO3H, -PO3H2, -PO4H2, hydroxyle, tri(C1-C4)alkylammonium, -NHSO3H, sulfonamide, amino, (C1-C4)alkylamino et di(C1-C4)alkylamino dans lequel les deux radicaux alkyle peuvent former conjointement avec l'atome d'azote auquel

ils sont liés un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène ; un radical (C₁-C₄)alkylthio substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino substitué ou non, ou par un ou plusieurs groupements -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂ ou PO₄H₂, ou par un ou plusieurs

5 hétérocycles ; un radical (C₁-C₄)alkoxy substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino substitué ou non, ou par un ou plusieurs groupements -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂ ou PO₄H₂, ou par un ou plusieurs hétérocycles ; un radical amino substitué par un ou deux radicaux (C₁-C₄)alkyle, ledit ou lesdits radicaux alkyle étant eux-mêmes substitués par un radical amino substitué ou non,

10 tri(C₁-C₄)alkylammonium, -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂, -PO₄H₂, -NHSO₃H, ou par un hétérocycle ;

étant entendu que :

- au moins un des radicaux R₁ à R₃ est différent d'un atome d'hydrogène ;
- 15 - les radicaux R₂ et R₃ ne peuvent représenter simultanément un atome d'hydrogène ;
- lorsque R₁ représente un hétérocycle, alors R₂ et R₃ sont différents d'un atome d'halogène et d'un atome d'hydrogène ;
- lorsque R₁ représente un atome d'hydrogène, et que l'un des radicaux R₂ ou R₃ représente également un atome d'hydrogène, alors l'autre radical R₂ ou R₃
- 20 est différent d'un radical hydroxyméthyle en position 7 ou d'un radical β-hydroxyéthyle en position 7 ou 5 ;
- lorsque R₁ représente un radical méthoxy et que l'un des radicaux R₂ ou R₃ représente un atome d'hydrogène, alors l'autre radical R₂ ou R₃ est différent
- 25 d'un atome de chlore.

18. 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I') selon la revendication 17, caractérisées par le fait qu'elles sont choisies parmi :
- la 5-pyridin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
 - 30 - le 4-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-1-méthyl-pyridinium ;
 - le 4-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-1-(2-hydroxyéthyl)-pyridinium ;

- le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-pyridin-2-yl-méthanol ;
- le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-hydroxyméthyl]-1-méthyl-pyridinium ;
- le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-hydroxyméthyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-pyridinium ;
- 5 - la N7-(2-imidazo-1-yl-propyl)-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3,7-diamine ;
- le 3-[2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-ylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le 3-[2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium ;
- 10 - la N5-(3-imidazo-1-yl-propyl)-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3,5-diamine ;
- le 3-[3-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-ylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le 3-[3-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium ;
- 15 et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

19. 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines selon la revendication 17 ou 18, caractérisées par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi
- 20 les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates et par le fait que les sels d'addition avec une base sont choisis parmi ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.
- 25 20. Utilisation des 3-amino pyrazolo-[1,5]-pyridines de formules (I), (Ia) et (I'), telles que définies à l'une quelconques des revendications 1 à 3, et 17 à 19, à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2801308

N° d'enregistrement
nationalFA 579693
FR 9914582

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,X	US 5 234 818 A (FREY GUENTER ET AL) 10 août 1993 (1993-08-10) * colonne 17, ligne 50 - colonne 18, ligne 10; exemples 1,3,14,17-19,23-26,29-32 *	17	C07D471/04 A61K7/13 C07D471/04 C07D213/89 C07D207/34
A	FR 2 771 631 A (OREAL) 4 juin 1999 (1999-06-04) * revendication 1 *	1	
A	US 5 980 585 A (FADLI AZIZ ET AL) 9 novembre 1999 (1999-11-09) * revendication 1 *	1	
D,A	US 3 536 436 A (LANGE FRITZ-WALTER) 27 octobre 1970 (1970-10-27) * revendication 1 *	1	
A	EP 0 904 769 A (OREAL) 31 mars 1999 (1999-03-31) * revendication 1 *	1	
A	EP 0 030 680 A (HENKEL KGAA) 24 juin 1981 (1981-06-24) * revendication 1 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) A61K C07D
A	EP 0 299 209 A (FUJISAWA PHARMACEUTICAL CO) 18 janvier 1989 (1989-01-18) * page 99, ligne 10 - ligne 18 *	17	
A	EP 0 433 855 A (BOEHRINGER MANNHEIM GMBH) 26 juin 1991 (1991-06-26) * page 40 - page 45 *	17	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 juillet 2000		Voyiazoglou, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	